

## Analysis of organic material.

Patent Number:  [EP0280335, A3, B1](#)

Publication date: 1988-08-31

Inventor(s): CULMO ROBERT F; NOREM STANLEY D; FERRANTI RICHARD T

Applicant(s): PERKIN ELMER CORP (US)

Requested Patent:  [JP63265165](#)

Application Number: EP19880102940 19880226

Priority Number (s): US19870019905 19870227

IPC

Classification: B01F13/08; G01N1/00; G01N1/22; G01N30/06; G01N30/88; G01N31/12; G01N35/02

EC Classification: [G01N31/12](#)

Equivalents: DE3854209D, DE3854209T, JP2683011B2, JP2730624B2, JP2786435B2,  
 [JP9184828](#),  [JP9196827](#),  [US4795614](#)

Cited Documents: [GB1170535](#); [US3698869](#); [US4055259](#); [GB2181660](#); [US4227399](#); [US3911723](#)

### Abstract

Apparatus is disclosed for quantitatively analyzing a gaseous mixture for its components. A predetermined volume of gaseous mixture of combustion products component is collected in a gas mixer up to a preselected pressure. A portion of the mixture is discharged successively through the tubular column and a sample chamber for a predetermined time period with the mixture being initially at the preselected pressure in the volume means. Detection of delayed output of gas constituents from the column provides an analysis of constituents. The apparatus further comprises a furnace, a magazine for holding the plurality of test samples, a transfer device connected to the furnace for sequentially transferring a successive sample from the magazine to the furnace, and a furnace seal integral with the transfer device for temporal sealing of the furnace from ambient atmosphere after the sample is transferred to the furnace until subsequent transferral. A gas mixing system for homogenizing the gaseous mixture at a substantially constant temperature comprises a sealable vessel, an impeller rotatably mounted in the vessel for stirring the gases, wherein the impeller means comprises a plurality of blades each formed of a material having a mass such that the total heat capacity of the blades and the thermal conductivity of the blade material are cooperative with the impeller rotation to maintain constant temperature during introduction of the gases.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - I2

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-265165

⑤Int.Cl.<sup>1</sup>  
G 01 N 30/06識別記号  
厅内整理番号  
G-7621-2G

⑥公開 昭和63年(1988)11月1日

審査請求 未請求 請求項の数 27 (全14頁)

⑦発明の名称 ガス混合物の成分を定量分析する装置

⑧特願 昭63-42431

⑨出願 昭63(1988)2月26日

優先権主張 ⑩1987年2月27日⑪米国(US)⑫019905

⑬発明者 スタンリー・デー・ノーレム アメリカ合衆国ニューヨーク・バイサイド・トゥーハン

ドレッド アンド ナインス・ストリート 3632

⑭発明者 リチャード・ティー・フランチ アメリカ合衆国コネチカット・ハントン・チモシー・

⑮発明者 ロバート・エフ・カルモア アメリカ合衆国コネチカット・ウッドブリッジ・ホールセ

イ・レイン 62

⑯出願人 ザ・バーキン-エルマー・コーポレイション アメリカ合衆国コネチカット・ノーウォーク・メイン・ア

ウェニュー 761

⑰代理人 弁理士 矢野 敏雄

①  
②  
③

## 明細書

## 置:

## 1 発明の名称

ガス混合物の成分を定量分析する装置

所定時間の間試料室内のガス混合物中の付加的成分の量を検知するため試料室に通ずる成分検知装置

## 2 特許請求の範囲

## 1. ガス混合物の成分を定量分析する装置において、

基本成分および少なくとも1つの付加的成分のガス混合物の所定量を捕集する計量装置；  
ガス混合物を所定圧力まで計量装置へ圧入するように接続した圧縮流体装置；

流体の流れで容器装置と接続する入口端部および出口端部を有する管状カラム、

流体の流れにおいて管状カラムの出口端部と接続する試料室；

計量装置からの混合物の一部を初め計量装置内で所定圧力下にあつた混合物によつて所定時間の間管状カラムおよび試料室を逐次通して排出する排出装置；

所定時間の間に混合物から所定量の付加的成分を抽出するための管状カラム内の抽出装置

からなるガス混合物の成分を定量分析する装置。

2. 抽出装置が所定時間の間ガス混合物中の多数の付加的成分のそれぞれの所定量を逐次抽出する装置を含み、成分検知装置が所定時間の間ガス混合物中の各付加的成分の量を検知する装置を含む請求項1記載の装置。

3. ガス混合物の少なくとも1つの成分の燃焼生成物をつくるため、多数の被検試料のそれぞれを逐次燃焼する燃焼装置を有し、この燃焼装置が炉、多数の被検試料を保持するマガジン、互いに続く試料をマガジンから炉へ逐次輸送するため炉に接続した輸送装置、試料を炉へ輸送した後、次の輸送まで炉を周囲雰囲気から一時的にシールするため輸送装置と一体の炉シール装置；および酸素を炉内へ導

入する装置からなる請求項1記載の装置。

#### 4. 輸送装置が

落下部、ピストン端部、落下部からピストン端部へ水平に拡がるボデー室、試料を受取るためボデー室からボデーを貫通して上向きに拡がるボデー開口、およびボデー開口から垂直にされたボデー室内の1点からボデーを下向きに貫通する落下部の落下ポートを有するボデー；

ボデー室内に第1および第2の位置を有するように滑動可能に配置したピストン部材；

ピストン部材が第1位置にあるときボデー開口から試料を受取り、ピストンが第2位置にあるとき落下ポートと垂直に1線上にあるように、ピストン部材と協動する試料案内装置；

試料を案内装置に一時的に保留する保留装置；および

試料を案内装置から落下ポートを介して放出する放出装置

置。

#### 7. 羽根の全熱容量が所定圧力で容器内のガスの全熱容量の少なくとも30倍であり、熱伝導度が純銅の1.0に対して少なくとも0.5 cal/s. °Cである請求項6記載の装置。

#### 8. 容器が端壁を有し、インペラ装置がさらに羽根を固定する軸方向シャフトを備え、回転装置が端壁に近くシャフトに支持した内側マグネットからなり、さらに系が内側マグネットを回転することによつて羽根を回転するよう磁気的に結合した、端壁近くの容器外側に配置した回転マグネット装置を有する請求項6記載の装置。

#### 9. ガス導入装置が弁および弁と容器の間に接続した導管からなり、この導管がインペラ装置を含む容器の容積の1%より小さい容積を有する請求項6記載の装置。

#### 10. 容器内の圧力を感知するセンサを有し、容器がケーシングからなり、センサがこのケーシングの近くに配置され、ガス導入装置が

からなる請求項3記載の装置。

#### 5. 炉シール装置が

ピストン部材がボデー室内の所定位置にあるときピストン部材とボデー室の少なくとも一部の間をシールするピストンシール装置を有する請求項4記載の装置。

#### 6. ガス混合物の所定量をほぼ一定の温度で均質化するガス混合系を有し、この系が

正味容積を有するシール可能な容器、所定圧力まで上昇する容器内の圧力で多数のガスを容器へ導入するガス導入装置、ガスを攪拌するため容器内に回転可能に支持したインペラ装置およびインペラを高速で回転する回転装置からなり、その際インペラ装置が、羽根の全熱容量および羽根材料の熱伝導度がガスを10秒当たり1気圧の速度で導入する間1°C以内の温度を維持し、同時にガスが高速に攪拌されるようインペラの回転と協力作用するような質量を有する材料からそれを形成した多数の羽根からなる請求項1記載の装置

多数のガスを受取りうる弁からなり、この弁が容器へガスを導入する開放位置を有し、容器圧力が所定圧力に達した際遮断されるようセンサに対して応答する請求項6記載の装置。

#### 11. 落下部、ピストン端部、落下部からピストン端部へ水平に拡がるボデー室、試料を受取るようボデー室から上向きにボデーを貫通して拡がるボデー開口およびボデー開口から垂直にされたボデー室内の1点からボデーを貫通して下向きに拡がる落下部の落下ポートを有するボデー；

ボデー室内に第1位置および第2位置を有するように滑動可能に配置したピストン部材；

ピストン部材が第1位置にあるときボデー開口から試料を受取り、ピストンが第2位置にあるとき落下ポートと垂直に1線上にあるようにピストン部材と協力作用する試料案内装置；および

案内装置内に試料を一時的に保留する保留

装置および試料を案内装置から落下ポートを介して放出する放出装置

からなることを特徴とする材料の試料を輸送する装置。

1.2. ピストン部材がボデー室内のあらかじめ選択した位置にあるとき、ピストン部材とボデー室の少なくとも一部の間を一時的にシールするピストンシール装置を有する請求項11記載の装置。

1.3. ピストン端部、中央室、この室からピストン端部へ水平に拡がる円筒形キャビティ、中央室に近い円筒形キャビティからボデーを上向きに貫通して拡がる試料を受取りうるボデー開口、中央室から下向きにボデーを貫通する落下ポートを有する細長いボデー；

中央室に近い内側位置および中央室から遠い外側位置を有するように円筒形キャビティ内に滑動可能に配置したピストン部材；

ピストン部材を外側位置と内側位置の間で動かすピストン作動装置；

#### ドア作動装置

を有することを特徴とする材料の試料を輸送する装置。

1.4. 中央室が下壁と案内部材の間に滑動可能に支持される保留ドアを有する下壁によつて仕切られ、ボデーが保留ドアと交わる延長軸線をもつて中央室へ拡がる孔を有し；

ドア配置装置が案内部材上の配置肩、保留ドア上の相手肩、相手肩を配置肩に対し孔の方向に押付け、保留ドアを保留位置に保持するばね装置からなり；

ドア作動装置が保留ドアに通ずるように孔を貫通して拡がり、保留ドアをばね装置に対して落位置へ後退させ、それによつてドア孔を案内孔と落下ポートの間に整列させる後退可能な作動ロッドからなる請求項13記載の装置。

1.5. 落下ポートと連絡しながらボデーとシール下に接続する試料受取容器；

ピストンが内側位置にあるとき円筒形キャ

ピストン部材が外側位置にあるとき試料を受取るようにボデー開口と垂直に1線になり、ピストン部材が内側位置にあるとき落下ポートと垂直に1線になる垂直の案内孔を有し、中央室へ突出するようにピストン部材へ固定した案内部材；

壁部、壁部に隣接して保留ドアを垂直に貫通して拡がるドア孔を有し、さらに試料保留位置および試料落下位置を有し、この位置のそれぞれが案内部材に対し、壁部が保留位置の際案内孔と垂直に1線になり、ドア孔が落下位置の際案内孔と落下ポートの間に垂直に1線にある、案内部材の下側に隣接配置した水平に滑動する保留ドア；

ピストン部材が内側位置へ動かされるまで、保留ドアを案内部材に対して保留位置に保持するドア配置装置；および

ピストン部材が内側位置にある間に保留ドアを落下位置にスライドし、それによつて試料を案内孔から落下ポートを介して放出する

ピティと中央室の間をシールするピストンシール装置；

作動ロッドとボデーの間をシールする滑りシール装置；および

中央室へガスを導入するガス導入装置を有する請求項13記載の装置。

1.6. ピストン部材および円筒形キャビティが共通軸線を有し、ピストン部材がこの共通軸にほぼ垂直の第1周縁環状面を有する内側端部を有し、円筒形キャビティが第1面に平行に面して1平面になる第2周縁面によつて中央室に対して仕切られ、ピストンシール装置が第1および第2周縁面の間のO-リングシールからなる請求項15記載の装置。

1.7. 相続く試料をボデー開口へ装入するため、ボデーに支持した試料装入装置を有する請求項13記載の装置。

1.8. 試料装入装置が

試料を落すためボデー開口と1線に整列しうる試料を受取るための垂直の装入孔を有す

るポーテー上部に滑動可能に支持した装入部材；  
それぞれ多数の試料の少なくとも1つを保持するために適する等間隔の貫通する多数の垂直マガジン孔を有し、この孔が逐次装入位置を有し、逐次装入位置のそれぞれへ動くことができる、装入部材上に配置した板状マガジン；

もつとも近いマガジン孔から試料をマガジンとともに装入位置へ送るため、マガジンに対し挿入したマガジン支持板を垂直に貫通する板孔を有し、この板孔がポーテー開口の上に垂直に配向している、それぞれのマガジン孔中に多数の試料を保留するため試料マガジンと装入部材の間に配置した固定的マガジン支持板；

ピストン部材の外側位置から内側位置への作動に応答してマガジンを逐次装入位置へ動かす第1装置；および

装入孔が選択的にポーテー開口と1線になり、それによつて<sup>④</sup>逐次試料が案内孔および保留ド

に垂直に配向している、それぞれのマガジン孔へ多数の試料を保留するため試料マガジンと装入部材の間に配置した固定的マガジン支持板；

駆動爪と噛合ラマガジン内に等間隔に配置した多数のラチエットの歯を有し、その際ピストン部材を外側位置から内側位置へ作動する際、ピンが装入部材をスライドし、駆動爪がマガジンを次の装入位置へ動かし、同時に装入孔がポーテー開口と1線になり、それによつて逐次試料がポーテー開口を通過して案内孔へ、かつ保留ドアの壁部の上へ配置される

#### 請求項17記載の装置。

20. ピストン部材が外側位置と内側位置の間にストロークTを有し、マガジンが逐次マガジン孔のそれぞれの間にストロークTより小さいピッチDを有し、ピンの直径がPであり、ピン孔の円筒形キャビティと平行の寸法がOであり、その際S+O-T+Dであり、それ

アの壁部上に配置されるよう、装入部材をピストン部材の作動に応答してスライドさせる第2装置からなる請求項17記載の装置。

19. ポーテーが円筒形キャビティから上向きに貫通するピン孔を有し、試料装入器が

ピストンからピン孔を通つて半径方向上向きに抜がるようにピストンに固定したピン；

ピンに作用する板孔および試料を受取り試料を落下するためポーテー開口と1線になりうる装入孔を有するポーテー上部に滑動可能に支持した装入部材；

装入部材の上部に固定した駆動爪；

それぞれ多数の試料の少なくとも1つを保持するために適する多数の等間隔マガジン孔を有する、装入部材の上に配置した逐次装入位置へ動くことができる板状マガジン；

試料をもつとも近いマガジン孔から装入位置のマガジンとともに装入位置へ送るため、マガジンに対して挿入したマガジン支持板を貫通する板孔を有し、板孔がポーテー開口の上

ゆえピストン部材を外側位置から内側位置へ作動する際、ピンはピン孔内で一部自由運動し、次に装入部材をピッチに等しいスライド距離にわたつてスライドさせる請求項19記載の装置。

21. マガジンが周縁およびマガジンが回転する軸線を有するディスク形であり、マガジン孔が周縁の近くに弧状に離れて配置され、ラチエット歯が周縁の近くに弧状に離れて配置される請求項19記載の装置。

22. ほぼ一定温度で多数のガスを均質化するガス混合系において、シール可能な正味容積を有する容器、容器内の所定圧力まで上昇する圧力で多数のガスを容器へ導入するガス導入装置、ガスを攪拌するため容器内に回転可能なインペラ装置、およびインペラを高速に回転する回転装置からなり、インペラ装置が多数の羽根からなり、各羽根が羽根の全熱容量および羽根材料の熱伝導度がガスを高速で攪拌しながら10秒当り1気圧の速

度でガスを導入する間1°C以内の温度を維持するように羽根の回転と協力作用する質量を有する材料からなることを特徴とするガス混合系。

2.3. 羽根の全熱容量が所定圧力で容器内のガスの全熱容量の少くとも30倍であり、熱伝導度が純銅の1.0に対し少なくとも0.5 cal / °Cである請求項2.2記載のガス混合系。

2.4. 容器が端壁を有し、インペラ装置がさらに羽根を固定する軸方向シャフトを有し、回転装置が端壁近くのシャフトに支持した内側マグネットを有し、系がさらに内側マグネット、それによつて羽根を回転するため内側マグネットと磁気的に結合した、端壁近くの容器外側に配置した回転マグネット装置を有する請求項2.2記載のガス混合系。

2.5. ガス導入装置が弁および弁と容器の間に接続した導管からなり、この導管がインペラ装置を含む容器容積の1%より小さい容積を有する請求項2.2記載のガス混合系。

のシャフトに支持した内側マグネットからなり、各羽根が容器内のガス運動に軸方向成分を与えるためシャフトに対し斜めに配置され、羽根の全熱容量が所定圧力で容器内のガスの熱容量の少くとも50倍であるような質量および純銅の1.0に対し少なくとも0.5の熱伝導度を有し、

回転マグネット装置が端壁近くの容器外側に配置され、かつ内側マグネットを回転して羽根を高速に回転するため内側マグネットと磁気的に結合し、

ガス導入装置が弁および弁と容器の間に接続した導管からなり、導管がインペラ装置を含む容器の容積の1%より小さい容積を有し、弁が多数のガスを受取ることができ、ガスを容器へ導入する開放位置を有し、かつ容器圧力が所定圧力に達した際遮断されるようにセンサに応答する

ことを特徴とするガス混合系。

### 3 発明の詳細を説明

2.6. 容器内の圧力を感知するセンサを有し、その際容器はケーシングからなり、センサはケーシングに近く配置され、ガス導入装置が多数のガスを受取りうる弁を有し、この弁がガスを容器へ導入する開放位置を有し、かつ容器圧力が所定圧力に達した際遮断されるようにセンサに応答する請求項2.2記載のガス混合系。

2.7. 多数のガスをほぼ一定の温度で均質化するガス混合系において、

端壁を含むケーシングからなるシール可能な円筒形容器；

所定圧力まで上昇する圧力で多数のガスを容器へ導入するガス導入装置；

容器内の圧力を感知するためケーシングの近くに配置したセンサ；

ガスを攪拌するため容器内に回転可能に支持したインペラ装置

を有し、インペラ装置が多数の羽根、羽根を固定する軸方向シャフトおよび端壁の近く

### 産業上の利用分野：

本発明はガス混合物とくに有機試料のガス状燃焼生成物を含む混合物を定量的に分析する装置および方法に関する。

### 従来の技術：

系は試料を燃焼し、ガス生成物を分析する方法によつて有機試料を分析するため使用される。たとえば米国特許第3,252,759号明細書（simon）にはガス状燃焼生成物をあらかじめ排気した閉鎖容器へ抜取る系が開示される。次にガス混合物は一連の検知器を介して第2の真空容器へ排出され、この検知器により混合物中の水および2液化炭素のような燃焼生成物の成分の量が順次に測定される。各検知器は1組の熱伝導度測定装置からなる。測定する成分は組をなす第1および第2装置の間でガス混合物から除去され、測定値の差を較正して成分の量が求められる。

米国特許第3,698,869号明細書（condon）によれば大気圧以上で作業することによつて前

記系の真空要求に伴う問題が避けられる。燃焼生成物は混合され、不活性キヤリヤガスの圧力下に容器へ押込まれる。容器から導出されるガス導管内の圧力スイッチにより燃焼系と容器の間の弁が閉鎖される。ガス混合物は次に容器からコイル導管の形の・遅れ容積・へ送られる。容器および・遅れ容積・内の両方の時間により順次ガスは完全に混合する。・遅れ容積・内の混合物は次に容器から遮断され、・遅れ容積・から一連の検知器を介してキヤリヤガス源による一定圧力下に押出され、大気へ排出される。検知器は前記 Simon の特許明細書に開示されるタイプのものであり、大気へ通ずる。Condron の特許明細書による系は実用上効果的なことが実証されたけれど、なお作業速度の上昇、精度および作業の簡単化に対する要求が多い。

改良法が American Laboratory, 1976年1月、13～26ページに Vlastimil Rezl および Jitka Uhdeova による "Frontal Gas Chromatography as an Analytical Tool" に

試料輸送装置が開示される。試料は初めモータ駆動の回転マガジンに収容される。試料はマガジンからモータ駆動の回転輸送板の孔へ落下する。板は通路を介して試料輸送部材上へ落すため半回転される。試料輸送部材は炉へ拡がる導管へ水平に乗る。試料輸送部材はモータ駆動テープにより炉へ運ばれる。燃焼の固体残渣を第2回転板および第2通路を介して装置から抜取り、落下させるため、逆の手順が使用される。種々の孔のシールは試料板が乗るローリングにより達成される。

垂直に整列した炉への試料導入は米国特許第4,525,328号明細書 (Bredeweg) に開示される。1セットのジョーが試料を掘むため水平に配置され、試料は次に炉の入口の上部へ動かされ、ジョーによつて解放される。

前記輸送装置は種々の程度に有効作業にしうるけれど、モータまたは連結ヤヤ（またはブリー）の複雑性および滑りシールの非信頼性が欠点である。

表示される。ガス吸着材料を含むコイル導管として形成したクロマトグラフィーカラムが・遅れ容積・管と置替えられ、1つだけの検知器がカラムから出る流れを受取る。ガス成分は順次に吸着される。検知器信号から表示される成分の吸着段の高さが定量分析のため（再び校正により）使用される。この文献にはカラムを通る一定圧の流れを含む系内の技術が記載され、この流れは背面からの一定圧のもとに保持される容易に動くピストンを含む稀釀室により達成される。この系はガス導管および弁系が極めて複雑である。

分析のため系へ固体材料の試料を導入することに関する作業効率を改善したい要求がある。最小の時間およびガスの死容積をもつて試料を炉へ装入し、周囲界囲気からシールするための簡単で有効な系を有する装置を得ることが望まれる。

米国特許第4,055,259号明細書 (Sibrava) には被検試料をソースから燃焼室へ水平に運ぶ

#### 発明が解決しようとする課題：

それゆえ本発明の課題はガス混合物を分析するための改善された方法および装置を得ることである。

もう1つの課題は作業速度、精度、作業の簡単化の点で改善された新規ガス分析装置を得ることである。

さらにもう1つの課題はガス状燃焼生成物を分析することによる有機試料を分析するための改善された系を得ることである。

もう1つの課題は周囲界囲気に対する信頼しうるシールを有する試験装置へ試料を迅速に輸送するための新規系である。

#### 課題を達成するための手段：

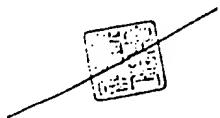
前記課題は本発明により基本成分および少なくとも1つの付加的成分のガス混合物の所定量を捕集する計量装置、このガス混合物をあらかじめ選択した圧力まで計量装置へ圧入するよう接続した圧縮流体装置、流体流れにおいて容器に通ずる入口端部および出口端部を有する管

状カラム、流体流れにおいて管状カラムの出口端部に通する試料室、混合物の一部を計量装置から順次に管状カラムおよび試料室を通して所定時間の間、初め計量装置内にあらかじめ選択した圧力下にある混合物によつて排出する排出装置、所定時間の間混合物から所定量の付加的成分を抽出するため管状カラム内にある抽出装置および所定時間の間試料室のガス混合物中の付加的成分の量を検出するため試料室と連通する成分検知装置からなるガス混合物の成分を定量分析する装置によつて達成される。

この装置はさらにガス混合物の少なくとも1つを燃焼生成物とするため多数の被検試料のそれを順次に燃焼する燃焼装置を有し、この燃焼装置は炉、多数の被検試料を保持するマガジン、マガジンから炉へ互いに続く試料を逐次輸送するため炉へ接続した輸送装置、試料を炉へ輸送した後、次の輸送まで周囲界囲気から炉を一時的にシールするための輸送装置と一体の炉のシール装置、および炉へ酸素を導入する装

スを攪拌するため容器中に回転可能に支持したインペラ装置、およびインペラを高速で回転する回転装置からなり、その際インペラ装置は多数の羽根からなり、そのそれぞれは羽根の全熱容量および羽根材料の熱伝導度がインペラ回転と協力してガスを高速に攪拌しながら10秒内に1気圧の速度でガスを導入する間1°C以内の温度を維持するような質量を有する材料で形成される。

実施例：



置を含む。輸送装置は落下部、ピストン端部、落下部からピストン端部へ水平に拡がるボデー室、試料を受取りうるようボデー室から上向きにボデーを通つて拡がるボデー開口、およびボデー室でボデー開口から垂直にずれた点からボデーを通つて下向きに拡がる落下部の落下ポートを有するボデーからなる。ピストン部材は第1位置および第2位置を有するようボデー室に滑動可能に配置される。試料を案内する案内装置はピストン部材が第1位置にある際にボデー開口から試料を受取り、ピストンが第2位置にあるとき落下ポートと垂直に整列するようピストン部材と協力する。保留装置は試料を案内装置に一時的に保留する。放出装置は試料を案内装置から落下ポートを介して放出する。

さらに装置はガス状混合物の所定量をほぼ一定の温度で均質化するためのガス混合系を備え、この系は正味容積を有するシール可能な容器、多数のガスを容器内の所定圧力まで上昇する圧力下に容器へ導入するためのガス導入装置、ガ

第1図は試料を燃焼し、燃焼生成物のガス混合物の成分を定量分析する本発明の装置のプロトク図である。精度および速度のため系の主要部は82°Cに保持される断熱したオーブン(図示せず)内に収容される。装置は被検試料を炉へ装入するため燃焼炉14の上に配置した試料装入装置12を含む。試料はスズ浴等の中にくるんだペレットの形または他の適当な形を有する。一般的有機試料のため炉は約950°Cに保持される。

酸素は酸素源16から導管33、開いた井13およびガス導管32を介して圧力下に炉14へ導入される。点火は炉温で起こる。燃焼生成物は炉の下部の触媒上へ送られ、そこから導管34を介してチツ素酸化物の還元およびすべての過剰酸素除去のため、銅を含む650°Cの還元炉18に入る。この段階で燃焼生成物は一般に水、2酸化炭素およびチツ素からなる。

次に酸素井口を閉鎖してガス状燃焼生成物はガス源19から導管37、開いた井A、導管

32、導管35弁Dおよび導管36を介してヘリウムまたはアルゴンのような不活性ガスの圧力下にこれと部分的に混合しながら閉鎖した試料容器20へ押込まれる。完全混合が行われ、容器内はあらかじめ選択した大気圧より約1気圧高い圧力に達する。

試料容器20上の圧力変換器22はあらかじめ選択した圧力に達した時点を検知し、電気信号を発し、この信号は制御器23および電気導線50, 50'（ガス導管と区別するため破線で示す。）を介してキャリヤ弁Aおよび入口弁Dを閉鎖する。容器内でキャリヤガスと燃焼生成物をさらに混合する短時間の後、弁Dが開かれ、混合物はその上昇した圧力によつて導管38を介して管状カラム24へ圧入される。明瞭にするため第1図には大きく示したけれど、管状カラムは有利に管をコイルにした長さである。カラム内の吸着材料26はガス混合物中の個々の燃焼生成物の通過速度を選択的に決定する。

時間変数ガス組成物は次に導管40を介して

び排出弁Eを両方開いて炉14へ導入され、弁AおよびDが閉鎖している間にヘリウムは系の残部のバージを覗ける。

燃焼するため試料を炉へ落下させ、そこで試料は前記米国特許第4,525,328号明細書に記載のタイプの多孔性カップ（図示されず）に保持される。酸素弁Bは開いた弁DおよびEを介して炉14および18をバージする間遮断され、カラム24および試料室28のバージングは弁Cを介して続けられる。燃焼生成物は弁Aが開かれ、排気弁Eが閉鎖された際キャリヤガスによつて試料容器20へ送られる。最終過程（分析）のため、容器20からカラム24への接続弁Dを除いてすべての弁は閉鎖される。バージングはここで停止され、容器20内の圧力はガスをカラム24および試料室28を介して分析時期の間高圧に再現可能の速度で押出す。

第3図は分析時間の間検知器からの予測される信号圧力の形を示す。初め時期Pで信号は純キャリヤガスの性物を反映する。Qはもつとも

検知器30を含む試料室28へ送られ、検知器は組成に依存するガス混合物の物理的性質を測定する。有利に検知器は熱伝導度を測定するサミスタである。混合物は続いて導管42を介して大気へ放出される。

第2図は一連の過程および第1図に示す弁の対応する位置を示す。制限器31を介して不活性キャリヤガスを供給する弁Cがスタンバイの間、ガス導管44は開通し、ヘリウムはカラム24および試料容器20をバージするため使用される。選択的に弁D, EおよびFもバージングおよび次の過程のため開かれる。このバージングは後述の分析を除くすべての引続く過程の間維持される。試料を試料装入装置12へ装入する間、弁Eは炉14および18を排気するため開かれる。装入の後、種々の弁は全系をヘリウムでバージするため第2図に示すようにセットされる。たとえば容器20は弁Fから導管46を介してヘリウムを受取り、導管36および弁Eを介して排出する。次に酸素が弁Bおよ

易動性の成分（たとえばチッ素）とキャリヤガスの混合物を示す。Rはこの混合物と次に易動性の成分（たとえばCO<sub>2</sub>）との混合物を示す。Sはカラムを通過するすべての成分の混合物（たとえばキャリヤガスならびにN<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>O）を示す。

カラム24はステンレス鋼の管のコイルとして形成される。その長さは10~100cm、とくに30~90cmたとえば60cmである。内径は1~4mm、とくに1.5~2.5mmたとえば2mmである。カラム内の吸着材料26はたとえばWaters Associatesによって市販される80~100メッシュの“forapak”的ような多孔性ポリマーである。

混合物のための全系の容積は分析の迅速性を達成し、かつ測定精度を最大にするため、最小であることが重要である。このように本発明によれば吸着剤26を含むただ1つの管状カラム24が、これまで使用された多数の要素すなわち個々のガス成分を順次に除去および検知する

ため試料計量器、2つの別個の試料トラップおよび多数の検知器セルに置替えられる。精度および速度もこれまで必要であつた別個の2分間ペースライン測定に代えて分析期の間にペースライン測定が行われる事実によつて達成される。利点としては Condon のマルチセル仕様および Rezel の複雑性に対してただ1つの検知器セルによつて得られる経済性およびガス回路の簡単性が挙げられる。カラムはキャリヤガスによるバージングによつて再生されるけれど、吸着トラップは周期的に再充てんしなければならない。速度および精度の他の改善は本発明による後述の他の要素の使用によつて達成される。

系へ最小容積を供給する迅速作業試料装入装置 12 が第4図に示される。細長いボーダー 52 はピストン端部 54 を有し、ボーダー室はほぼ中央室 56 および室 56 からピストン端部 54 へほぼ水平に拡がる円筒形キャビティ 58、中央室 56 近くの円筒形キャビティ 58 からボーダーを上向きに貫通するボーダー開口 60、および室

内部材 68 の下面のトランク 78 内に滑動可能に支持される。壁部 74 (第4図) はドア孔 76 とピストン 66 の間に配置される。保留ドア 72 は交差に試料保持位置 (第4図に示す位置) または試料落下位置 (図示されず) に配置され、それぞれの位置は案内部材 68 に対して壁部 74 が保持位置のため案内孔 71 と垂直に整列し、落下位置のためドア孔 76 が案内孔 71 と垂直に整列するような位置である。

圧縮ばね 84 はピストン 66 内の第1の孔 86 からドア 72 内の第2の孔 88 へ拡がるよう配置される。ばね 84 は通常保留ドア 72 がこのばねにより第4図に示す保留位置に維持されるように、位置ぎめピン 80 に対し面 82 をピストン 66 から離れる方向に押す。

ドア作動器 90 はピストン 66 が前進位置にある際に保留ドア 72 を落下位置へ滑らせるため使用され、それによつて試料 64 はドア孔 76 を介し、そこから落下ポート 62 を介して放出される。後退可能な作動ロッド 92 は円筒

56 から下向きにボーダーを貫通する落下ポート 62 からなる。ボーダー開口 60 はブロック 132 のポート 134 を下向きに通過する上からの試料 64 を受けることができる。

ピストン部材 66 は室 56 に近い内側位置およびこの室から遠い外側位置を有するよう円筒形キャビティ 58 に滑動可能に配置される。第4図は外側位置のピストンを示す。案内部材 68 は室 56 へ突出するようピストン部材 66 の内側端部 70 に固定される。案内部材 68 は垂直の案内孔 71 を有し、この孔は交互にピストン 66 が外側位置にあるとき試料 64 を受けるためボーダー開口 60 と垂直に整列し (図示のように)、またはピストン 66 が内側位置にあるとき落下ポート 62 と整列する。

水平に滑動する試料保留ドア 72 は案内部材 68 の下に隣接し、試料 64 を保持するための壁部 74 および保留ドアを垂直に貫通して拡がる壁部に隣接するドア孔 76 を有する。第4A 図に示すように保留ドアは T 形断面を有し、案

形キャビティ 58 とはほぼ平行にこれから離れる方向に室 56 から拡がるボーダー 52 内の孔 94 を強く貫通して拡がり、ロッド 92 の軸線 96 の延長は保留ドア 72 と交わる。このようにロッド 92 はドアをばね 84 に対抗して落下位置へ引戻すための保留ドア 72 に対して押され、ドア孔 76 を案内孔 71 と落下ポート 62 の間に整列させることができ、その際試料 64 は装入装置から落下する。

ピストン 66 および作動ロッド 92 はそれぞれ手またはソレノイド、モータ等によつて動かしうるけれど、公知または所望タイプのニューマチック直線作動器がこれら機能のそれぞれのため望ましい。この実施例ではピストン作動器 98 はスペーサープラケット 100 によつてボーダー 52 に支持され、ロッド作動器 102 は支持カラー 104 によつてボーダーに固定される (固定スクリューは図示せず)。

試料燃焼炉 14 はボーダー 52 の落下ポートの下に O リング 103 でシールされ、炉上のフ

ランジ107を通るスクリュー105によつて最小の内容積が得られる。

支持カラー104は孔94と同心であり、ボデー52と作動器102の間でO-リングシール106によつてシールされる。O-リング108は作動器フランジ110をロッド92に対してシールし、ロッドはシール内で滑ることができ、それゆえ可動ロッドとボデーの間は有效地にシールされる。環状空所112がカラー104とロッド92の間に形成される。

ピストンが前進位置にある際ピストンを有する室をシールする手段が設けられる。ピストン66の内側端部70はピストンおよび円筒形キャビティ58の共通軸に対し垂直の周縁環状面114を有する。円筒形キャビティは第1の表面114に面してこの面と平行に整列する第2環状面116によつて室と仕切られる。環状面114(または第2環状面)の環状溝120内のO-リングシール118はピストン66が前進位置にある際室56とキャビティ58の間を

中心にして配置される。マガジンは多数の等間隔に離れて貫通する垂直マガジン孔138を有し、この孔はマガジンディスクの周縁140の近くに弧状に配置される。(まだ試料を供給されていない)各孔は多数の試料142の少なくとも1つを保持する。マガジンは逐次装入位置を有し、そのそれへ動くことができる。

再び第4図に戻つてマガジン136の外径と比較しうる外径を有するリング形支持板144はボデー52に対して固定され、多数の試料142をそれぞれのマガジン孔138内に保持するため試料マガジン136と装入部材132の間に密接配置される(板およびマガジンのための支持手段は示されず、常用設計による。)。板の孔146は支持板144を貫通して垂直に拡がり、マガジンが装入位置にあるとき、試料を隣接マガジン孔138'から送るようにマガジンに対して配置される。板の孔146は装入部材132がその前進位置133にあるとき、垂直に孔134の上に位置する。部材132が後

シールする。

ガス入口孔122は酸素および所要の場合ヘリウム(またはアルゴン)をピストン66が内側位置にある際ガス導管32(第1図)、環状空所112および孔94を介して室へ導入するため備えられ、この時点で室56は炉14の入口である落下ポート62を除いて周囲界囲気に対して完全にシールされる。

装入マガジン130はボデー開口60へ逐次試料を装入するためボデー52の上に固定される。第5図の平面図および第4図に示す装入マガジンはボデー上部に滑動可能に支持した装入部材132を有する。装入部材は垂直の装入孔134を有し、この孔は装入部材132が前進位置(破線で示す)にあるとき上から次の試料を受取る。部材132が通常位置にあるとき挿入孔134はボデー開口60と1線上にあり、この開口から次の試料が落下する。

一部を平面図で第6図に示すディスク形マガジン136は装入部材132の上に軸137を

退すると、孔146から受取つた試料は開口60を介して落下する。

ボデー52は円筒形キャビティ58から上向きにボデーを貫通して拡がる細長いピン孔148を有する。ピン150はピストン66へねじこまれ、ピン孔148を貫通して半径方向上向きに拡がる。ボデー52上部の装入部材132はその中にピン孔152を有し、これによつて部材132にピン150によつて作用することができる。第5図はマガジンまたは板なしの装入装置の平面図を示す。部材132内のスロット152は装入部材を案内するためボデー52の上部へねじこんだ保持スクリュー156と協力作用する。

続いて第4図により駆動爪154は装入部材132の上部にスクリュー156(第5図でも)により固定される。ラチエットの歯158はマガジン136の下側の周縁140(第6図)近く、板144から半径方向内側に弧状に等間隔に配置され、駆動爪と噛合う。ピストン66が

外側位置から内側位置へ作動する際、ピン150は自由運動の後、駆動爪154がマガジン136を次の装入位置へ動かすように装入部材を滑らせ、新しい試料を板の孔146および孔134を介してボデー52の上部に滞留するように保持する。ピストン66がその外側位置へ戻ると、ピン150は装入部材132を戻すので、試料は装入孔134およびボデー開口60を介して落下する。そこで新試料は先の試料64が炉14へ落下する間に装置へ装入される。

多数の試料を収容するためマガジンはピストン66の外側位置と内側位置の間のストロークTより小さい互いに続くマガジン孔138の間したがつてラチュエットの各歯158の間のピッチ $\delta$ を有する。ピン150の直径はPである。ピン孔152は円筒形キャビティ158と平行の方向に $\delta + 0 = T + P$ であるような長さ $\delta$ を有するスロットである。ピストンが外側位置から内側位置へ作動する際、ピンはピン孔内で少し自由運動した後、装入部材をピッチ $\delta$ に等しい

ようにはねたS形を有する。

本発明によれば各羽根170は容器160内のガス混合物を圧縮の間一定温度に有效地に保持するために十分な大きさの熱容量および熱伝導度を有する比較的高い質量の材料から形成される。その目的はガスが入る圧縮過程の間ガスの温度が上昇する傾向に対抗することである。10秒以内に1気圧の速度で圧縮するのが望ましく、ガス導入の間ガスの容積を混合完了と同時に、温度平衡を待つことなくカラムに送りうるよう、温度を0.5°C以内に維持するのがきわめて有利である。このようにして分析のサイクル時間がさらに短縮される。

羽根の全熱容量(すなわち比熱×全質量)は所定圧力の容器内のガスの全熱容量の少なくとも30倍なければならない。羽根材料の熱伝導度は純銅の1.0に対して少なくとも0.5 cal/s.°Cなければならない。銅は汚染を少なくするためとくに金メッキされる。たとえば正味容積300ccの混合容器(インペラおよび付属成

距離だけ滑らせる。たとえばピンの直径は9.5mm、装入部材内のピン孔の長さは22mm、ピストンのストロークは25mm、マガジンの孔のピッチは11mm、ラチュエットの歯のピッチは8mmである。

本発明のもう1つの実施例によれば第7図に示す独特のガス混合容器20はガスを容器へ上昇する圧力のもとに導入する間、ほぼ一定温度でガスを均質化するため使用される。この例ではシール可能な容器160はカバー164を含むケーシング162を有する。ガス接続口166はガス状燃焼生成物をキャリヤガスの圧力下に導管36から受取る。容器160内の圧力が所定圧力まで上昇する間およびその後の短時間、容器内に支持したインペラ168がガスを攪拌する。インペラは有利にポールベアリング装置174内で回転するシャフト172にピン171で支持した2つ以上の羽根170を備える。各羽根はとくに効果的に迅速にガスを混合するため、容器内のガスの運動に軸方向成分<sup>(1)</sup>を与える

分を含む。)には全質量35gの銅羽根が望ましい。

PTFE被覆したバーマグネット176がケーシング162の下端壁178に近い容器160内側のシャフト172に垂直に支持される。上向きの磁極182を有する馬てい形マグネット180がインペラ軸源186と同心の垂直シャフト184に固定され、端壁178に近い容器より下に配置される。モータ188はシャフト184を駆動し、外側マグネット180は磁気的に内側マグネット176と結合してこれを回転し、それによつて羽根170は高速とくに1000~3000 rpmたとえば1500 rpmで回転する。

ガス接続要素は弁D(および場合により第1図に示す弁EおよびF)および弁と容器の間に接続した導管36ならびに同様弁Dおよび第2ガス接続口190のための導管46を含む。導管36, 46は導入したガスの完全混合を保証するため非常に小さい容積たとえばインペラ168を含む容器160の容積の0.25より小

さい容積しか占めず、たとえばそれぞれ長さ30cm、内径1mmであることが重要である。

容器ケーシングの上部はカバー164からなり、このカバーはフランジ192にスクリュー194で保持され、O-リングシール196によつてフランジに対してシールされる。カバーはガス導管接続口166および190を有する。カバー164の孔198はヨーク202で孔の上に支持した差圧変換器200のために設けられる。変換器はKavlico Corp., Chatsworth, Californiaによって市販されるModel P 612のような常用タイプのものである。ヨークはスクリュー203でカバーへ固定され、スクリュー203はカバー上のエラストマー面シール206に対して変換器を圧着する。名目上大気圧にある緩衝容器208は周囲圧力の短時間変動によつて攪乱されない制御圧力を得るために、導管210を介して変換器に接続される。排気弁212により緩衝圧力をリセットすることができる。変換器200が容器ケーシングの孔

198に密接していることによりさらに混合過程のための外部容積が小さくなる。

変換器200は供給ガスからの圧力が所定圧力たとえば周囲圧力より約1気圧、一般には約0.5~1.3気圧高い圧力に達した時点を検知するようセットされる。第1図により導線50, 50'および制御器23を介する電気信号により容器圧力が所定圧力に達した際、キヤリヤガス入口弁AおよびDが遮断される。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の装置のプロック図、第2図は第1図に示す弁の開閉のグラフィック表示、第3図は第1図に示す検知器からの出力信号のグラフ、第4図は本発明による試料装入装置の断面図、第4A図は第4図4A-4A線断面図、第5図は第4図装置の平面図、第6図は第4図装置のマガジンの一部平面図、第7図は本発明によるガス混合容器の縦断面図である。

12…試料装入装置 14…燃焼炉 16…  
⑤ 水素源 18…電元炉 19…不活性ガス源

20…試料容器 22…圧力変換器 23…制御器 24…管状カラム 26…吸着材料  
28…試料室 30…検知器 52…ボーダー 54…ピストン端部 56…中央室 58…円筒形キャビティ 60…ボーダー開口 62…落下ポート 64…試料 66…ピストン部材 70…ピストン内側端部 71…系内孔 72…試料保留ドア 74…壁部 76…ドア孔 84…ばね 90…ドア作動器 92…作動ロッド 98…ピストン作動器 102…ロッド作動器 130…装入マガジン 132…装入部材 134…装入孔 136…マガジン 138…マガジン孔 144…支持板 146…板孔 148…ピン孔 150…ピン 152…ピン孔 160…容器 162…ケーシング 164…カバー 166…ガス接続口 168…インペラ 170…羽根 176…バーマグネット 178…下端壁 180…マグネット 200…差圧変換器

代理人 井理士 矢野 敏雄

